

0- 798285

На правах рукописи

Шакуров Марат Ирекович

**Разработка термопластичных разметочных материалов на основе
нефтеполимерных смол**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань 2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гарипов Руслан Мирсаатович

Официальные оппоненты: Заикин Александр Евгеньевич
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет», профессор кафедры пластических
масс

Галимов Энгель Рафикович
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технический университет им.
А.Н. Туполева», заведующий кафедрой
материаловедения, сварки и
структурообразующих технологий

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный
университет им. И.Н. Ульянова», г. Чебоксары

Защита состоится «12» декабря 2012 г. В 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, Казань, К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский –
университет».

Автореферат разослан " 10 " ноября 2012

Ученый секретарь
диссертационного совета

Чукова

Чел.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Значительный рост парка автомобилей в последние годы и постоянное увеличение темпов строительства новых, реконструкции существующих автомобильных дорог, магистралей и улиц городов повышают роль технических средств организации дорожного движения. Дорожная разметка является одним из наиболее действенных видов организации дорожного движения, с помощью которого достигается значительное повышение безопасности перевозок. Наличие разметки позволяет более полно реализовать пропускную способность дорог и поддерживать на оптимальном уровне психофизиологическую нагрузку у водителей. Одним из приоритетных направлений в области строительства дорог является использование разметочных материалов на основе полимерных композиций.

Наиболее перспективным является использование термопластичных разметочных материалов (ТРМ) на основе высокоплавких олигомеров, обладающих длительным сроком эксплуатации, составляющим не менее 2 лет вследствие большой толщины наносимой разметки. К достоинствам ТРМ относятся отсутствие в составе композиции растворителей и легколетучих компонентов, что сводит к минимуму экологическое воздействие их на природу. Однако используемые в настоящее время ТРМ не выдерживают предъявляемый к ним срок эксплуатации вследствие воздействия на них влажной атмосферы в условиях знакопеременных температурных режимах средней полосы, что приводит к досрочному выходу из строя дорожной разметки из-за растрескивания. ТРМ так же часто не выдерживают воздействия высоких температур в летнее время, вследствие чего они теряют первоначальную форму разметки под действием физических нагрузок. Перспективными являются разметочные машины с экструзионными агрегатами, для которых используемые в настоящее время ТРМ не имеют оптимальной вязкости расплава. Поэтому разработка новых термопластиков с улучшенными реологическими и повышенными эксплуатационными свойствами является актуальной задачей.

Такая задача может быть решена усовершенствованием рецептур ТРМ путем использования оптимальных связующих систем и аппретированных наполнителей, способных усилить межфазное взаимодействие, тем самым целенаправленно изменять вязкостные и эксплуатационные характеристики ТРМ.

Целью работы явилась разработка термопластичных разметочных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами, удовлетворяющими и превосходящими по качеству используемые в настоящее время аналогичные термопластичные разметочные материалы.

Задачи исследования

1. Изучить влияния связующей части на основе НПС и модификаторов, их соотношения на свойства термопластичного материала для дорожной разметки.
2. Изучить влияние пластификаторов на эксплуатационные характеристики термопластичного разметочного материала.
3. Изучить влияния высоких температур на свойства связующей части в композициях на основе нефтеполимерных смол.
4. Изучить влияние аппретированных наполнителей на технологические и эксплуатационные свойства термопластика.
5. Разработать рецептуру термопластичного материала для разметки дорог, удовлетворяющую требованиям ГОСТ.

Научная новизна.

1. Установлено, что введение льняного масла в малых количествах приводит к повышению температуры начала потери массы связующих на основе нефтеполимерных смол.
2. Впервые экспериментально установлено, что введение до 1 масс. % ультратонких наполнителей приводит к повышению текучести термопластичных разметочных материалов на 30-60%.
3. Показано, что введение даже малых количеств аппретированных наполнителей (1 масс. %) приводит к повышению температуры размягчения термопластичных разметочных материалов на 16%.

Практическая значимость состоит в том, что:

- Разработана рецептура получения дорожно-разметочной термопластичной композиции с повышенными эксплуатационными свойствами.

- На ООО «ТД НПФ «СОЮЗ» выпущена опытная партия термопластичного разметочного материала по разработанной рецептуре, которая была использована при проведении разметочных работ пешеходных переходов в г. Саратове. Разметка показала работоспособность в течение длительного времени и рекомендована к внедрению.

- Аprobация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на XIII Международной конференции



молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения» (Казань, 2009), Всероссийская научная школа для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (Казань, 2010). XVII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем «Яльчик-2010» (Яльчик 2010). Научная сессия к 65-летию победы в Великой Отечественной войне и 120-летию образования КГТУ посвященная (Казань 2010). Актуальные проблемы науки о полимерах, научная школа с международным участием (Казань 2011). Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и образования» (Чебоксары 2012).

Публикации. Основные результаты работы изложены в 3 статьях, 5 тезисах конференции и семинарах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы и приложений. Она изложена на 120 с, включая 35 таблиц и 40 рисунков. Библиография содержит 110 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Литературный обзор посвящен анализу существующих материалов для разметки автомобильных дорог, выбору наиболее перспективного разметочного материала. В последнее время уделяется большое внимание разработке ТРМ вследствие перспективности их использования для разметки федеральных дорог России. Можно отметить работы Артеменко А.А., Возного С.И., Тарасовой Г.И., Морозова В.В., Крылова И.К., посвященных рецептурным проблемам и технологии нанесения ТРМ. Из литературного обзора можно сделать вывод, что по объему использования и экономическим показателям наиболее перспективными связующими для разработки ТРМ являются нефтеполимерные смолы (НПС). Однако подробных исследований о влиянии модификаторов и пластификаторов на температурные переходы нефтеполимерных смол и свойства связующей системы ТРМ в литературе не встречается.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись нефтеполимерные смолы (НПС), полиэтиленовые воски, масла, пигменты и наполнители.

В работе были использованы современные методы исследования, такие как дифференциально-сканирующая калориметрия, ИК-Фурье спектроскопия, ротационная вискозиметрия, термогравиметрический анализ.

В третьей главе представлены полученные результаты исследования о влиянии связующего, полимерной части, наполнителей на свойства ТРМ.

ТРМ являются высоконаполненными полимерными композиционными материалами. В таких системах, для получения высоких эксплуатационных свойств, необходимо использовать связующие, обладающие высокими адгезионными свойствами к наполнителям. С другой стороны, выбор связующего в ТРМ обусловлен технологическими условиями нанесения разметки, когда требуется сохранение свойств ТРМ при выдержке при температуре 200-220 °С в течение 8 часов. Поэтому наибольшее применение в ТРМ нашли НПС, которые были использованы нами для получения ТРМ.

ТРМ получали «сухим» смешением, заключающемся в перемешивании твердых компонентов с пластификатором, в результате которого получается механическая смесь пигментов и наполнителей с крупными частицами размером до 3 мм. В исследуемых композициях в основном меняли тип и соотношение компонентов связующей системы и изучали их влияние на технологические и эксплуатационные свойства ТРМ, такие как текучесть расплава (T), время отверждения ($t_{отв}$), плотность (D) при комнатной температуре, температура размягчения ($T_{разм}$), водопоглощение (W_n), коэффициент яркости (b_v) и блеск, которые определяли согласно методикам по ГОСТ Р 51256-99. В качестве исходной рецептуры ТРМ нами была выбрана рекомендуемая в литературе рецептура, представленная в таблице 1. В качестве связующего использовали НПС и Quintone C200S («Zeon Corporation», Япония), модификатора СЭВА 125, пластификатора – минеральное масло И20А, пигмента – титановые белила Р-02, мелкого наполнителя – кальцит «Микарб серии «Супер», сорт «05-99» и крупного наполнителя – микромрамор (фракция 0.2-0.63 мм). В качестве световозвращающих элементов были использованы стеклошарики марки «LUX» (ООО «Weisker», Россия).

В таблице 2 приведены технологические и эксплуатационные свойства композиций, представленных в таблице 1.

Таблица 1 – Рекомендуемая рецептура ТРМ на основе НПС

Компоненты		Содержание, масс. ч.					
		Рекомендуемая рецептура	1	3	9	10	11
НПС	«Quintone C200S»	10-20	30	21,6	18,0	14,4	10,8
Модификатор	СЭВА-125	1-10	-	2,4	2,0	1,6	1,2
Пластификатор		1-5	-	6,0	5,0	4,0	3,0
Пигмент		5-15	10	10,0	5,0	5,0	5,0
Мелкий наполнитель		20-60	30	30,0	27,5	30,0	32,5
Крупный наполнитель		-	-	-	27,5	30,0	32,5
Стеклянные микрошарики		10-30	30	30,0	15,0	15	15,0

Таблица 2 - Свойства ТРМ, полученных по рецептурам табл.1

	Требования к ТРМ по ГОСТ Р 52575-2006	1	3	9	10	11
$T, \text{ г/с}$	5-15	5,5	10,39	23,5	2,3	0,7
$D, \text{ г/см}^3$	1,85-2,2	1,88	1,84	1,96	2,18	2,2
$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	Не менее 85	101	97	87	87	105
$T_{\text{отв}}, \text{ мин}$	Не более 20	5	11	13	13	13
$W_{\text{пл}}, \%$	Не более 0,01	0,001	0,001	0,026	0,035	0,07
b_v	Не менее 0,6	-	0,66	0,91	0,87	-
Блеск, %	Не более 10	-	4,6	5,7	2,1	-

Полимерная композиция, полученная без модификации НПС, обладает большой хрупкостью, вследствие чего не удалось получить образцы для испытаний эксплуатационных свойств. Это объясняется хрупкостью самого НПС, поэтому для получения более пластичных ТРМ в состав необходимо ввести модификаторы и пластификаторы. При замене части НПС на модификатор СЭВА 125 и пластификатор увеличиваются текучесть расплава и время отверждения, понижается $T_{\text{разм}}$. При использовании крупного наполнителя происходит резкий рост текучести расплава, поэтому появляется возможность снижения связующей части композиции. Однако при уменьшении связующего до рекомендованного нижнего предела, происходит уменьшение текучести расплава ниже требуемых показателей, что вероятно

объясняется большой вязкостью модификатора, и растет водопоглощение, что отрицательно сказывается при эксплуатации разметки в погодных условиях с температурным переходом через 0 °С.

В дальнейшем, в качестве модификатора НПС нами были использованы полиэтиленовые воски разных марок (таблица 3). Свойства ТРМ приведены в таблице 4. При составлении рецептов ТРМ содержание неорганической фазы меняли незначительно, объемная концентрация с учетом стеклошариков составляла от 60 до 72,4 % (таблица 3).

Таблица 3 – Рецептуры ТРМ с использованием восков различных марок

Номер рецептуры	12	13	14	15	16	17	18	19	20
НПС (С200S)	15.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Полиэтиленовый воск ПВ-200	1.5	1.5	1.0	-	-	-	-	1.0	-
Воск марки LE-Wachs P502	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
Воск марки LE-Wachs P601	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
Воск марки LE-Wachs P208	-	-	-	-	-	1.0	1.0	-	1.0
Минеральное масло И-20А	3.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	2.0	-
Касторовое масло	-	-	-	-	-	-	1.0	-	2.0
TiO ₂	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Кальцит	23.0	25.0	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.0	26.5
Кварц. фракция 0.2-0.63 мм	23.0	25.0	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.0	26.5
Стекланные микрошарики	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Объемная концентрация, %	59,8%	67,6	72,4	72,4	72,4	72,4	72,4	70,6	70,6

Из таблицы 4 видно, что меняя тип и количество модификатора и пластификатора можно изменять свойства ТРМ. При увеличении степени наполнения Т снижается, достигая значений 0,6-0,7 г/с, т.е. можно получать ТРМ, наносимые на дорожное полотно разными способами. При введении в состав композиции восков разных марок, в основном происходит изменение Т, при прочих равных условиях (рецептуры 14-17). Использование в составах восков с различной молекулярной массой позволяет получать ТРМ с

различной текучестью. Поэтому нами был выбран для дальнейших работ воск ПВ-200, при введении которого T составляет 2,3 г/с.

Таблица 4 – Свойства ТРМ на основе рецептур 12-20.

Номер рецептуры	12	13	14	15	16	17	18	19	20
T , г/с	26.9	13.0	3.2	0.6	0.7	2.3	1.37	4.4	3.6
D , г/см ³	2.06	2.22	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.25	2.24
$T_{\text{разм.}}$, °C	70	73	115	103	103	103	105	105	108
$t_{\text{отв.}}$, мин	10	12	10	6	8	6	4	10	7
$W_{\text{п.}}$, %	0.05	0.11	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01

ТРМ в температурном интервале 90-100 °C должен переходить в состояние вязкой жидкости, однако материал необходимо нагревать далее до температур не ниже 180 °C и выдерживать при этой температуре не менее 40 минут. Только при выдержке в таких условиях получают наилучшие результаты по достижению сроков функционирования разметочного покрытия. Это связано с тем, что в основном ТРМ готовят сухим смешением, поэтому эти условия высокотемпературного режима необходимы для протекания процесса так называемого «вмешивания» связующего с наполнителем, т.е. полное смачивание неорганических частиц полимерной фазой ТРМ, тем самым обеспечиваются более высокие эксплуатационные характеристики материала. Неполное смачивание наполнителей связующим уменьшает срок эксплуатации разметки, вследствие растрескивания в зимнее время и потери адгезии к асфальтовому покрытию. Эти процессы усугубляются в знакопеременных погодных условиях.

Таким образом, для получения разметки на основе ТРМ с высокими эксплуатационными свойствами важную роль играет состояние связующего в процессе перемешивания термопластичного материала перед нанесением. Поэтому нами были изучены структура и свойства НПС и их смесей с

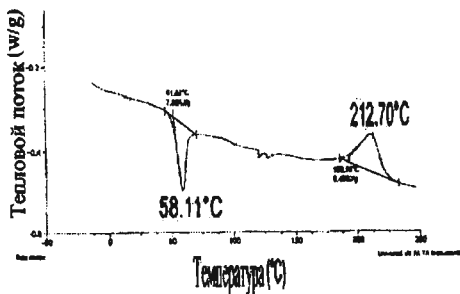


Рисунок 1 - Кривая ДСК НПС Quintone C200S

модификаторами с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые снимали на ДСК Q200 TA при скорости нагрева 10 °С/мин в закрытых ячейках.

Нами были исследованы НПС разных марок, характеристика которых показаны в таблице 5.

На рис.1 представлена кривая ДСК НПС Quintone C200S. Видно, в процессе нагрева появляются низкотемпературный эндоэффект, связанный с плавлением кристаллической фазы НПС, и высокотемпературный экзоэффект, связанный с термоокислительной деструкцией.

Таблица 5 – Характеристика НПС

Показатели	Марка А, сорт1, (НКНХ, г. Нижнекамск)	Quintone C200S (Zeon Corporation Япония)	Hikorez R-1100S (Kolon Южная Корея)	«Термопласт», (ООО «ВЗХН», г.Волгоград)	Марка Б, (ОАО «Завод «Сланцы», г. Сланцы)	C5 Hydro- carbone Resin, (Credrez PTC Co. ltd, Китай)
Т _{разм.} °С	85	96	94-102	85-115	85	100
Цвет по йодоме- трической шкале, мг J ₂ /см ³	100	-	-	20-60	500	-
Кислотное число, мг КОН/г	1,0	1,7	2,0-3,5	0,4	1,0	0,56

В таблице 6 представлены результаты анализа кривых ДСК НПС, представленных в таблице 4. Наибольшая температура плавления имеет НПС «Марка А», а наименьшая - «Quintone C200S». Наибольшим тепловым эффектом плавления обладает НПС «Термопласт», что свидетельствует о наличии в его составе большего количества кристаллических структур, на разрушение которых необходимо больше тепловой энергии.

Экзотермический пик в районе 150-220 °С соответствует процессу термоокислительной деструкции (ТОД). НПС Марка А, Марка Б, и «Термопласт» при выдержке при температуре 150-160 °С легче подвергаются ТОД, чем НПС Hikorez R-1100S, Quintone C200S, C5 Hydrocarbone Resin.

Таблица 6 – Анализ кривых ДСК нефтеполимерных смол

НПС	Параметры эндотермического эффекта		Параметры экзотермического эффекта	
	T, °C	Q, Дж/г	T, °C	Q, Дж/г
Марка А	81,26	-8,201	149,58	19,030
Марка Б	73,48	-5,498	163,35	11,790
«Термопласт»	71,36	-10,750	163,60	0,562
Hikorez R-1100S	62,61	-7,804	198,05	8,270
Quintone C200S	58,11	-7,604	212,70	9,490
C5 Hydrocarbore Resin	61,17	-3,954	202,40	4,815

Исходя из характера процесса плавления, изученные нефтеполимерные смолы можно условно поделить на две группы по значениям температуры ТОД. К первой группе отнесли такие НПС, как «Марка А» (НКНХ), «Марка Б» (г. Сланцы), «Термопласт» (г. Волгоград), у которых экзотермический пик наблюдается при более низких температурах, чем у второй группы смол: Hikorez R-1100S, Quintone C200S и C5 Hydrocarbore Resin. Таким образом, использованный в составе ТРМ НПС второй группы является предпочтительным.

Причиной такого поведения НПС первой группы при высоких температурах, вероятно, является содержание в их составе кислородсодержащих фрагментов, которые легче присоединяют молекулы кислорода. Об этом свидетельствует наличие на ИК-Фурье спектрах НПС первой группы полос поглощения в области 1709 см^{-1} (рисунок 2). На ИК-Фурье спектрах НПС второй группы эти полосы практически полностью отсутствуют (рисунок 3).

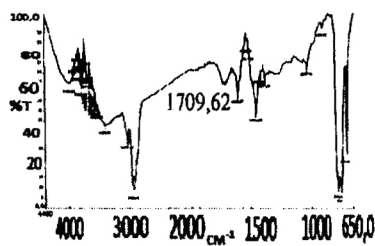


Рисунок 2 – ИК-Фурье спектр НПС Марка А (НКНХ)

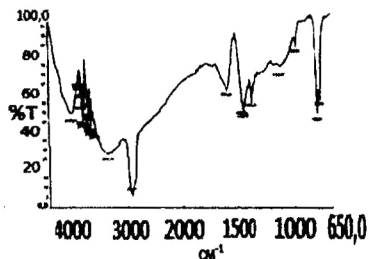


Рисунок 3 - ИК-Фурье спектр НПС Hikorez R-1100S

В качестве модификаторов НПС нами были использованы полиэтиленовые воски марок ПВ 200, ПВ 300 (ОАО «Нафтан», Беларусь), LE Wachs 12 P 601, LE Wachs 122 P 502 и LE Wachs 114 P 208 («Leuna», Германия).

Для изучения влияния модификаторов на характер плавления двойной смеси НПС смешивали с воском в соотношении 9:1 при температуре 190-200°C и выдерживали в течение 30 мин. На рисунке 4 представлена кривая ДСК композиции НПС Quintone C200S и воска ПВ-200 при массовом соотношении 9:1. Видно, что температура плавления НПС снижается, появляется эндотермический пик в области 98,32°C, который близок к температуре плавления кристаллической фазы воска ПВ-200 (104,53°C). Введение воска ПВ-200 в состав других НПС привело к аналогичным эффектам (таблица 7).

Таблица 7 – Анализ кривых ДСК композиций, содержащих 9 масс. ч. НПС и 1 масс. ч. воска ПВ 200

Тип НПС	T _{пл} НПС		T _{пл} воска		T _{топ}	
	T, °C	Q, Дж/г	T, °C	Q, Дж/г	T, °C	Q, Дж/г
Марка А	60,70	-5,72	97,41	-5,16	198,12	5,57
Марка Б	60,16	-6,33	98,51	-4,66	198,31	11,11
«Термопласт»	53,81	-4,54	100,78	-5,46	187,70	5,84
Hikorez R1100S	52,92	-3,12	96,62	-5,71	199,94	7,15
Quintone C200S	51,21	-5,19	98,32	-6,38	208,24	8,53
C5 Hydrocarbone Resin	54,77	-2,64	100,94	-3,99	197,66	8,39

При добавлении воска происходит существенное уменьшение температуры плавления кристаллических структур и значения тепловых эффектов НПС первой группы. Это может быть объяснено образованием кристаллических структур меньших размеров за счет растворения первичных структур НПС аморфной фазой воска. Наличие второго эндотермического эффекта, практически совпадающего с эндотермическим эффектом при плавлении воска, свидетельствует о несовместимости кристаллической фазы воска с НПС.

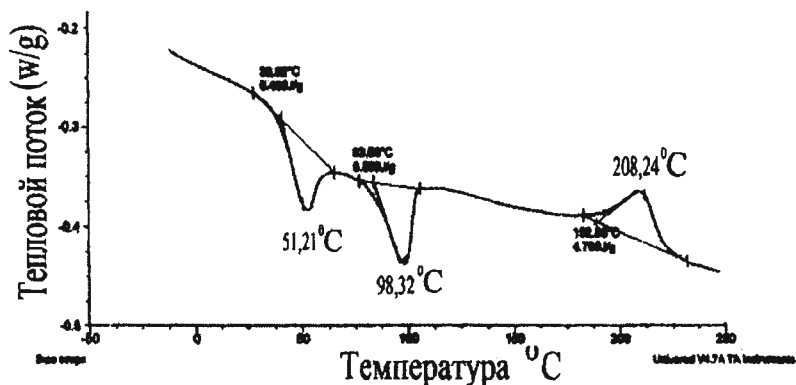


Рисунок 4 – Кривая ДСК композиции на основе НПС Quintone C200S и воска ПВ 200 (массовое соотношение 9:1).

Кроме того, при введении воска наблюдается резкое повышение стойкости к ТОД НПС первой группы, вероятно, это объясняется наличием термостабилизаторов в составе воска. НПС второй группы мало меняют параметры тепловых переходов в зависимости от добавленного воска, что может свидетельствовать о наличии термостабилизаторов в составе импортных НПС.

Одним из требований, предъявляемым к ТРМ, является величина температуры размягчения, которая должна составлять не менее 85°C. Поэтому важным фактором в выборе НПС для разработки термопластических материалов является стабильность температуры плавления НПС при смешении с другими компонентами композиций. Наименьшее снижение температур плавления наблюдается в смесях с НПС из второй группы, а именно у марок Quintone C200S, Hikorez R-1100S, C5 Hydrocarbone Resin, что является положительным фактором для использования их в составе ТРМ. Дальнейшие исследования проводили с использованием НПС второй группы.

Для выбора типа модификатора было изучено влияние разных марок восков на процесс плавления композиций на основе НПС Quintone C200S и Hikorez R-1100S. Обнаружено, что существенных различий в температурных переходах в зависимости от типа воска не имеется. Таким образом, для разработки состава ТРМ можно выбрать более доступный воск марки ПВ 200 или ПВ 300.

Было изучено влияние количества воска на температуру плавления НПС. Количество воска ПВ 200 составляло 1-3 м.ч. к 10 м.ч. НПС Quintone C200S. Наблюдается снижение $T_{пл}$ НПС с увеличением количества воска (рисунок 5). При этом $T_{пл}$ кристаллической фазы воска и $T_{тод}$ не зависят от количества вводимого воска.

Для регулирования текучести ТРМ используют жидкие компоненты, например, различные масла. Поэтому представляет интерес изучения изменения свойств связующей части при введении различных масел. В качестве пластификатора нами были использованы минеральные масла марки ПН-6Ш и И-20А, льняное и касторовое масла.

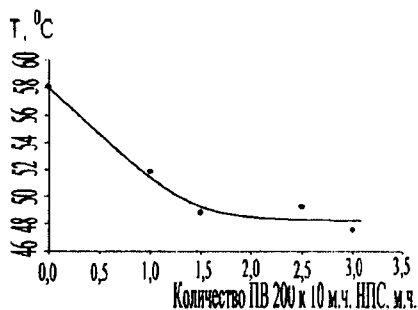


Рисунок 5 – Влияние количества ПВ 200 на температуру плавления смеси на основе НПС Quintone C200S

Таблица 8 – Анализ кривых ДСК тройных композиций на основе НПС Quintone C200S и ПВ 200 в соотношении 10:1 м.ч.

Количество пластификатора, м.ч.				Первый эндотермический эффект		Второй эндотермический эффект		Экзотермический эффект	
Минеральное масло	Льняное масло	Касторовое масло	ПН-6Ш	$T, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$
1	-	-	-	-	-	95,75	-5,80	213,28	5,94
2	-	-	-	-	-	93,23	-5,39	213,43	6,52
3	-	-	-	-	-	90,73	-5,39	213,65	7,06
-	3	-	-	-	-	93,84	-2,95	183,52	7,53
-	-	3	-	40,44	-1,07	98,56	-6,34	202,86	8,34
-	-	-	3	-	-	94,77	-5,21	227,78	3,93

Из таблицы 8 видно, что $T_{пл}$ НПС сохранилась только при введении в

состав композиции касторового масла. Это объясняется тем, что оно плохо совместимо с НПС, вероятно, из-за наличия в молекуле гидроксильной группы. Композиция с использованием касторового масла является мутной, что свидетельствует о выделении масла в отдельную фазу, поэтому температура плавления тройной смеси близка к температуре плавления двойной смеси. В результате введения минеральных масел образцы получились прозрачными, они находятся в вязком состоянии, поэтому пик $T_{пл}$ НПС исчезает, что свидетельствует о растворимости кристаллических структур НПС в использованных маслах. Сохранение пика $T_{пл}$ воска свидетельствует о том, что в составе тройных композиций полиэтиленовый воск образует кристаллические структуры, т.е. кристаллическая фаза воска практически не растворяется в использованных пластификаторах.

При введении льняного масла наблюдается снижение $T_{топ}$, что вероятно связано с возможностью ускорения ТОД вследствие содержания большого количества двойных связей в молекулах масла.

Нами также была оценена температура термической деструкции ($T_{д}$) изучаемых связующих систем ТРМ. В таблице 9 представлены значения температур потери массы, определенные из термогравиметрических кривых, полученных на ДСК (STA 6000) при скорости нагрева 5 °С/мин. Видно, что при температуре 250 °С практически потеря массы не происходит. Необходимо отметить, что при использовании льняного масла наблюдается повышение температуры начала деструкции связующего (5 % потеря массы наблюдается при температуре 370 °С). Этот факт может быть объяснен возможностью образования аддуктов льняного масла с молекулами НПС в процессе приготовления связующего ТРМ.

Таким образом, для разработки ТРМ можно рекомендовать в качестве пластификаторов льняное масло и минеральное масло И-20А.

В таблице 10 представлены результаты определения прочности при сдвиге клеевых соединений на основе ПЭ воска ПВ-200, НПС Quintone C200S и модифицированных композиций на их основе. Видно, что постепенное введение воска и масел приводит к размягчению системы, о чем свидетельствует переход типа разрушения от адгезионного к когезионному.

При введении воска и масел в состав НПС разрушающее напряжение при сдвиге увеличивается, т.е. увеличивается адгезирующая способность НПС. Кроме того, можно заметить, уменьшение клеевого слоя увеличивает прочность при сдвиге, что может быть объяснено влиянием субстрата на состояние клеящей композиции.

Таблица 9 – Потери массы связующих систем

№	Рецептуры из табл. 10	Потеря массы при 250 °С, %	Температура при потере массы, °С	
			5%	10%
1	1	0	312	330
2	3	2,08	300	345
3	7	2,08	280	305
4	10	0	295	315
5	12	0	370	380

Наибольшей адгезирующей способностью обладает композиция на основе НПС Quintone C200S, полученная с использованием ПЭ воска и минерального масла. Таким образом, показано, что модификация НПС ПЭ воском и маслами способствует увеличению адгезирующей способности связующих ТРМ.

Таблица 10 – Прочность при сдвиге ПЭ воска, не модифицированного и модифицированного НПС Quintone C200S

№ п/п	Состав композиции, масс. %				Толщина клеевого соедине- ния, мм	δ _{сдв.} , МПа	Тип разруше- ния
	C200S	ПВ-200	Масло				
И-20А			льняное				
1	100	-	-	-	0.50	0.20	адгез.
2	100	-	-	-	0.10	0.28	адгез.
3	-	100	-	-	0.08	0.22	ког.
4	-	100	-	-	0.05	0.34	адг.
5	-	100	-	-	0.03	0.74	адг/ког
6	-	100	-	-	0.01	0.75	ког.
7	90,9	9,1	-	-	0.44	0.33	ког.
8	90.9	9.1	-	-	0.20	0.52	ког.
9	90.9	9.1	-	-	0.10	0.44	ког.
10	88.5	8.9	2.6	-	0.12	1.40	ког.
11	88.5	8.9	2.6	-	0.10	1.41	ког.
12	88.5	8.9	-	2.6	0.20	0.19	ког.
13	88.5	8.9	-	2.6	0.07	0.25	ког.
14	88.5	8.9	-	2.6	0.16	0.36	ког.

Было изучено влияние выбранных модификаторов и пластификаторов на вязкость связующей системы.

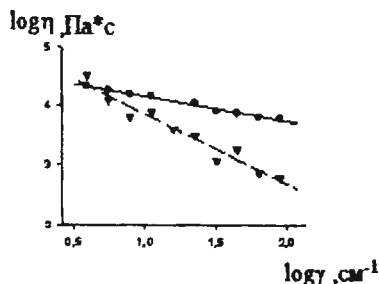


Рисунок 6 - Зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига связующей системы при температуре 87 °С. Связующее на основе смеси:

- - С200S, ПВ-200, масло И-20А;
- ▼ - С200S, ПВ-200, льняное масло.

На рисунке 6 представлены кривые зависимости вязкости от скорости сдвига тройной связующей системы при температуре 87 °С, полученные на реовискозиметре «Rheotron» с использованием измерительной системы «цилиндр-цилиндр». Видно, что вязкость связующей системы с использованием льняного масла выше, чем при использовании масла И-20А, что может быть объяснено возможностью образования аддуктов льняного масла с молекулами НПС в процессе приготовления связующих ТРМ.

Представлял интерес изучения состояния связующих систем после наполнения композиций. Кривые ДСК ТРМ, содержащего минеральное и льняное масло, содержат один эндотермический пик при температуре 93 и 96 °С соответственно, что практически является температурой плавления кристаллических структур воска, наблюдаемых при изучении ненаполненных композиций.

При введении неорганической фазы в композиции повышается температура начала деструкции ТРМ. 5 %-я потеря массы ТРМ при использовании масла И-20А наблюдается при температуре 350 °С, а с использованием льняного масла 375 °С, что на 45 и 5 °С выше их связующих соответственно (табл. 9). Таким образом, в наполненных композициях свойства связующих не изменяются.

Таким образом, проведенная работа позволила определить оптимальные типы модификаторов и пластификаторов для НПС, выбранных для разработки ТРМ.

Нами была предпринята попытка изменения технологических и эксплуатационных характеристик ТРМ введением в состав композиции ультратонких и аппретированных наполнителей.

Неорганическую часть разрабатываемых композиционных материалов составили титановые белила марки Р-02, кальцит и стеклянные микрошарики. В рецептуре TPM небольшую часть кальцита меняли либо на ультратонкие наполнители фирмы «Quarzwерke» марок Sikron SF6000, Sikron SF600, Sikron SF6030, представляющие собой ультратонкую кристааллитовую муку, либо на аппретированные наполнители фирмы «Quarzwерke» Tremin 939-300FST (длинноигольчатый волластонит, аппретирован алкилсиланом) и Silbond 600TST (кварцевая мука, аппретированная метилсиланом). Рецептура TPM представлена в таблице 11.

Таблица 11 - Рецептура TPM с использованием ультратонких и аппретированных наполнителей (масс. %)

Номер рецептуры	23	24	25	26	27	28
НПС С200S	10	10	10	10	10	10
ПЭ воск ПВ-200	1	1	1	1	1	1
Касторовое масло	3	3	3	3	3	3
Диоксид титана	5	5	5	5	5	5
Кальцит	51	50	48	46	38,25	25,5
Ультратонкий или аппретированный наполнитель	0	1	3	5	12,75	25,5
Стеклянные микрошарики	30	30	30	30	30	30

В таблице 12 и 13 приведены свойства TPM, полученных с использованием мелкодисперсного наполнителя Sikron SF600 (средний размер частиц 3 мкм) и аппретированный наполнитель Tremin 939-300FST (средний размер частиц 37 мкм) соответственно.

Таблица 12 - Свойства TPM с использованием ультратонкого наполнителя Sikron SF600

Номер рецептуры*	23	24.1	25.1	26.1	27.1	28.1
T, г/с	1,85	2,03	1,93	1,45	1,05	0
D, г/см ³	1,9	2,005	2,04	2,15	2,08	2,06
T _{разл.} , °C	105	108	112	113	125	145
t _{отв.} , мин	5	5	5	5	6	5
Wп, %	0,015	0,0050	0,0017	0,0027	0,0054	0,0076
b _v	0,84	0,867	0,843	0,844	0,815	-
Блеск, %	1,6	1,68	1,45	1,35	1,06	-

* Номер рецептуры 24.1 – 24 означает № рецептуры из таблицы 11, 1 –

обозначает тип ультратонкого наполнителя (1- Sikron SF600).

Введение мелкодисперсного наполнителя Sikron SF600 в количестве 3масс. % позволяет увеличить $T_{разм}$ TPM на 7°C, при этом наблюдается повышение T расплава на 0,18 г/с. Явление снижения вязкости наблюдается при введении частиц с меньшим размером в полимерные композиции, которое объясняют смазывающим эффектом. Вероятно, такой же эффект наблюдается и в данном случае. При введении наполнителя Tremin 939-300FST наблюдается снижение текучести расплава, однако даже введение 1 масс. % позволяет повысить $T_{разм}$ TPM на 17°C, вероятно, наличие слоя аппрета приводит к резкому усилению межфазного взаимодействия.

При увеличении количества ультратонких наполнителей (Sikron), происходит плавное уменьшение текучести и при содержании 25,5 мас. % T композиции не определяется использованным методом. При введении аппретированных наполнителей T исчезает при меньших содержаниях (5 и 12,75 мас. % соответственно для наполнителей Silbond 600TST и Tremin 939-300FST). Кроме того, вероятно этот же фактор приводит к увеличению $T_{разм}$ термопластов, определенных методом кольца и шара. Введение аппретированных наполнителей приводит к достаточно резкому увеличению $T_{разм}$, например, замена 1 мас. % кальцита на наполнитель Tremin 939-300FST повышает $T_{разм}$ TPM на 18 °C. Таким образом, вводя небольшое количество аппретированных наполнителей можно повысить важный эксплуатационный показатель.

Таблица 13 - Свойства TPM с использованием аппретированного наполнителя Tremin 939-300FST

Номер рецептуры*	23	24.4	25.4	26.4	27.4	28.4
T , г/с	1,85	1,55	1,15	0,94	0	0
D , г/см ³	1,9	2,14	2,46	2,56	-	-
$T_{разм}$, °C	105	122	128	133	-	-
$t_{отв}$, мин	5	4	5	4	-	-
$Wп$, %	0,015	0,0043	0,0102	0,0146	-	-
h_v	0,84	0,861	0,852	0,862	-	-
Блеск, %	1,60	1,63	1,40	1,35	-	-

* Номер рецептуры 24.4 - 24 означает № рецептуры из таблицы 11, 4 – обозначает, использование аппретированного наполнителя Tremin 939-300FST.

Таким образом, установлено, что введение небольшого количества ультратонких и аппретированных наполнителей позволяет регулировать эксплуатационные свойства ТРМ.

В таблице 14 приведены свойства разработанных композиций по сравнению со свойствами ТРМ, применяемых в настоящее время. Из таблицы видно, что свойства разработанных композиций отвечают требованиям ГОСТ Р 51256-99, ГОСТ Р 52575-2006 и они обладают более высокими эксплуатационными свойствами по сравнению с промышленно выпускаемыми ТРМ. Например, имеют более высокую температуру размягчения, что позволяет использовать их в более жарких климатических условиях.

Кроме того, разработанные нами составы обладают меньшим водопоглощением. Время отверждения существенно ниже, что позволяет сокращать время нанесения разметки. Разработанные композиции обладают лучшим показателем блеска и малым значением текучести расплава.

Таблица 14 - Свойства композиций

Свойства	Требуемые показатели по ГОСТ Р 52575-2006	Разработанные композиции					ТРМ «Автограф», ООО «Ольвик»	ТРМ «Кратер», ЗАО «Техно-пласт»
		25.4	24.5	21	22	23		
T, г/с	5-15	1,15	1,86	6	7	1,85	-	Не менее 4
D, г/см ³	1,85-2,2	2,46	2,08	1,99	1,91	1,90	-	-
T _{разм.} , °C, не менее	85	128	115	97	100	105	92	95
t _{отв.} , не более, мин.	20	5	5	11	10	5	10	7
Wп, %, не более	0,01	0,010	0,0059	0,015	0,007	0,015	0,02	-
bv, не менее	0,6	0,852	0,84	0,844	0,867	0,84	0,75	0,75
Блеск, ед. блеска, не более	1	0,14	0,144	0,125	0,168	0,16	-	-
Температура смешения, °C, не выше	220	210	210	210	210	210	200	200

Таким образом, разработанные составы ТРМ с использованием ультратонких и аппретированных наполнителей по многим показателям отвечают предъявленным им требованиям и превосходят свойства ТРМ, применяемых в настоящее время.

Выводы

1. Показано, что при введении полиэтиленовых восков наблюдается снижение температуры плавления кристаллических структур НПС и сохранение кристаллических структур воска.

2. Изучено влияние масел на температурные переходы смеси НПС и полиэтиленового воска. Показано, что введение минерального масла приводит к растворению кристаллических структур НПС. Установлено, что использование льняного масла в связующей системе приводит к повышению температуры начала термической деструкции на 90 °С. При добавлении льняного масла происходит уменьшение температуры термоокислительной деструкции, что может быть объяснено возможностью образования аддуктов льняного масла с молекулами НПС в процессе приготовления связующего ТРМ.

3. Изучено влияние ультратонких наполнителей на свойства ТРМ. Показано, что введение до 1 масс. % ультратонких наполнителей приводит к повышению текучести расплава термопластичных разметочных материалов на 30-60%.

4. Изучено влияние аппретированных наполнителей на свойства ТРМ. Выявлено, что введение 1 масс. % аппретированного метилсиланом наполнителя Silbond 600TST повышает температуру размягчения на 5 °С. Добавление 1 масс. % аппретированного алкилсиланом наполнителя Tremin 939-300FSE на 17 °С увеличивает температуру размягчения и незначительно уменьшает время отверждения.

5. Разработаны составы ТРМ, обладающие высокими физико-механическими свойствами, предъявляемыми к разметочным термопластичным материалам и превосходящие промышленные аналоги по температуре размягчения от 3 до 37 °С, по водопоглощению до 10 раз, по коэффициенту яркости на 13 %.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций

1. Шакуров М.И. Изучение влияния наполнителей на свойства термопластичной дорожной разметки / М.И. Шакуров, И.И. Харисов, Р.М. Гарипов // Вестник Казанского технологического университета. 2010.- №9. - С.385-906.

2. Шакуров М.И. Изучение влияния нефтеполимерных смол на свойства термопластичной дорожной разметки / М.И. Шакуров, А.Р. Замалиева, Р.М. Гарипов // Вестник Казанского технологического университета. 2011.- №4. - С.145-295.

3. Шакуров М.И. Изучение свойств модифицированных нефтеполимерных

Научные статьи и материалы конференций

4. Шакуров М.И. Изучение влияния связующей части на свойства термопластичной дорожной разметки / М.И. Шакуров, Р.М. Гарипов // XIII Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения», Казань, 2009.-С.236.

5. Шакуров М.И. Изучение влияния наполнителя на свойства термопластичной дорожной разметки / М.И. Шакуров, Р.М. Гарипов // Всероссийская научная школа для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса», Казань, 2010.-С. 145.

6. Шакуров М.И. Изучение влияния аппретированного наполнителя на свойства термопластичной дорожной разметки / М.И. Шакуров, И.И. Харисов, Р.М. Гарипов // XVII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем «Яльчик-2010», Яльчик, 2010.-С.227.

7. Шакуров М.И. Влияние аппретированного наполнителя на свойства термопластика, используемого в качестве разметочного материала дорожного полотна / М.И. Шакуров, Р.М. Гарипов //Актуальные проблемы науки о полимерах: сборник материалов научной школы с международным участием; Казань, 2011.-С.163.

8. Шакуров М.И. Влияние нефтеполимерных смол на термопластичные композиционные материалы / М.И. Шакуров, Р.М. Гарипов // Сборник материалов Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и образования», Чебоксары, 2012.-С. 135.

Сотскатель



М.И. Шакуров

Заказ 250

Тираж 100 экз

Офсетная лаборатория КГТУ 420015, Казань, К. Маркса, 68

10²